

RESIN FOR PLASTIC LENS HAVING HIGH REFRACTIVE INDEX AND LENS MADE THEREOF

Patent Number: JP2036216
Publication date: 1990-02-06
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: ☒ JP2036216
Application Number: JP19870233750 19870919
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/52; C08G18/30; G02B1/04; G02C7/02
EC Classification:
Equivalents: JP2668364B2

Abstract

PURPOSE:To obtain the subject colorless and transparent resin having high refractive index, low dispersion, low specific gravity and excellent impact resistance and processability such as grinding workability and useful as eyeglass lens, etc., by reacting a specific polyisocyanate with a specific thiol.
CONSTITUTION:The objective resin is produced by compounding (A) at least one kind of polyisocyanate (e.g., phenylene diisocyanate) having ≥ 2 isocyanate groups in one molecule and (B) at least one kind of polythiol [e.g., bis(mercaptomethyl)sulfide] having ≥ 2 thiol groups and ≥ 1 sulfide and/or polysulfide bond in one molecule at an -NCO/-SH molar ration of 0.5-3.0.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-36216

⑮ Int. Cl.³

C 08 G 18/52
18/30
G 02 B 1/04
G 02 C 7/02

識別記号

NEH
NDQ

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J
7102-2G
7029-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)2月6日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 高屈折率プラスチックレンズ用樹脂およびそれからなるレンズ

⑰ 特 願 昭62-233750

⑱ 出 願 昭62(1987)9月19日

⑲ 発 明 者 金 村 芳 信 神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑲ 発 明 者 今 井 雅 夫 神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
⑲ 発 明 者 笹 川 勝 好 神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
⑳ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
㉑ 代 理 人 弁理士 若 林 忠

明 細 書

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂およびそれ
からなるレンズ

2. 特許請求の範囲

1. 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1種と、1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ1個以上のスルフィドおよび/またはポリスルフィド結合を有するポリチオール of の少なくとも1種とを反応させて得られる高屈折率プラスチック用樹脂。
2. 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1種と、1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ1個以上のスルフィドおよび/またはポリスルフィド結合を有するポリチオール of の少なくとも1種とを反応させて得られる高屈折率プラスチック用樹脂からなるレンズ。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、高屈折率で、極めて低分散であり、かつ、軽量で耐衝撃性に優れたプラスチックレンズ用樹脂と、その樹脂よりなるプラスチックレンズに関するものである。

[従来の技術]

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れにくく、染色が容易なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズや光学素子に普及しはじめている。

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)(以下CR-39と称す)をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性、および研磨性等の加工性が良好であることなどの、種々の特徴を有している。

しかしながら屈折率が無機レンズ($n_o = 1.52$)に比べ $n_o = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心

厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアネート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭 57-136601、同 57-136602）、もしくは、テトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭 58-164615）や硫黄を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭 60-194401、同 60-217229）より得られるウレタン樹脂や、イソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応（特開昭 60-199016）より得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂が提案されている。
〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、前述のポリイソシアネート化合物とヒドロキシ化合物との反応、ポリイソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応によ

り得られる樹脂は、屈折率が充分高くなく、さらに高い屈折率を得るために芳香環や、ハロゲン原子を含むヒドロキシ化合物を使用した場合、分散が大きくなったり、比重が大きくなり、実用的な樹脂およびレンズを得難いという問題があった。

〔問題点を解決するための手段〕

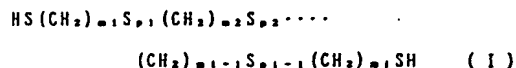
このような問題に鑑み、本発明者らは、種々のポリチオールを研究した結果、本発明の、1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ、1個以上のスルフィドおよび／またはポリスルフィド結合を有するポリチオールの少なくとも1種と、1分子中に、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1種とを反応させて得られる樹脂が、極めて低分散であり、かつ、高い屈折率、軽量性、透明性、耐衝撃性、耐候性および加工性に優れていることを見出し、本発明に至った。

本発明によって下記の高屈折率レンズ用樹脂が提供される。1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1

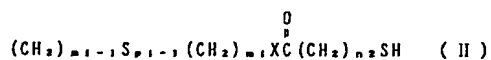
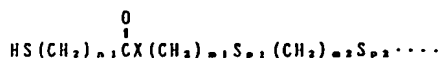
種と、1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ、1個以上のスルフィドおよび／またはポリスルフィド結合を有するポリチオールの少なくとも1種とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

また、本発明によって上記樹脂よりなるレンズが提供される。

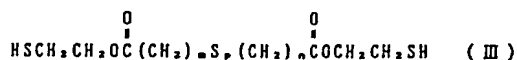
本発明における、1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ1個以上のスルフィドおよび／またはポリスルフィド結合を有するポリチオールは、例えば下記的一般式（I）～（IV）により表されるものである。なお、一般式（I）、（II）および（IV）のポリチオールの分子量は好ましくは1,000以下である。



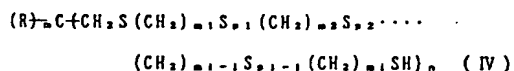
（式中、 i は2～20の整数、 $m_1 \sim m_i$ は1～10の整数、 $p_1 \sim p_{i-1}$ は1～5の整数を表す）



（式中、Xは酸素又は硫黄原子を表し、 i は2～20の整数、 $m_1 \sim m_i$ は1～10の整数、 $p_1 \sim p_{i-1}$ は1～5の整数、 n_1, n_2 は1～5の整数を表す）



（式中、 m, n は1～5の整数、 p は1～5の整数を表す）



（式中、Rはメチル、エチル、クロロメチル、ブロモメチル基を表し、 $m_1 \sim m_i$ は1～10の整数、 i は1～20の整数、 $p_1 \sim p_{i-1}$ は1～5の整数、 m は0～2の整数、 n は4～ m を表す）。

具体的にはメルカプトエチルスルフィド、メルカプトエチルジスルフィド、1,2-ジ（2-メルカプトエチルチオ）エタン、ジ（2-メルカプ

脂性のガスケットとを組み合わせたモールド型の中に注入し、加熱して硬化させる。

反応温度および反応時間は、使用するモノマーによっても異なるが、一般には -20°C ～ 150°C および0.5～72時間である。

〔発明の効果〕

本発明の樹脂およびそれから得られるレンズは、無色透明で高屈折率を有し、極めて分散が小さく、低比重である。さらに、玉摺りなどの加工性および耐衝撃性に優れており、眼鏡レンズ、カメラレンズおよびその他光学素子に用いるのに、好適な樹脂である。

〔実施例〕

以下に実施例を示し手本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例で得られたレンズ用樹脂の屈折率、アッベ数、玉摺り加工性、耐衝撃性および紫外線曝露による黄変性試験の試験法は下記の試験法によった。

屈折率、アッベ数：ブルリッヒ屈折計を用い、

スリットールテトラキス（チオグリコレート）

5.4gを室温で混合し、均一とした後、シリコン系統付タイプの離型剤で処理をしたガラスモールドとテフロン製ガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで 50°C で3時間、 60°C で1時間、 70°C で1時間、 80°C で1時間、 100°C で2時間加熱を行ない、硬化させた。こうして得られた樹脂は、屈折率1.63であり、屈折率に比しアッベ数36と極めて低分散であり、無色透明で、加工性、耐衝撃性、耐紫外線性も良好であった。

実施例2

2-メルカプトエチルスルフィドのかわりに1,2-ジ（2-メルカプトエチルチオ）エタン5.4gを用い、その他は実施例1と同様に重合して得られた樹脂の物性を測定した。屈折率は1.64、アッベ数36で無色透明であり、加工性、耐衝撃性、耐紫外線性も良好であった。

実施例3-14

実施例1と同様にして表1の組成で重合を行ない、得られた樹脂の物性を表1に示した。

20°C で測定した。

加工性：眼鏡レンズ加工用の玉摺り機で研削し、

研削面が良好なものを良（○）、やや良好なものをやや良（△）とした。

耐衝撃性：中心厚が2mmの平板を用いて、FDA規格に従って鋼球落下試験を行ない、割れないものを良（○）とした。

耐紫外線性試験：サンシャインカーボンアークランプを装備したウエザオメーターにレンズをセットし、200時間経たところでレンズを取り出しウエザオメーターで試験する前のレンズと色相を比較した。評価基準は、変化なし（○）、わずかに黄変（△）、黄変（×）とした。

光学歪み：光学歪み計を用い、目視で光学歪みの無い物を（○）、光学歪みのあるものを（×）とした。

実施例1

m-キシリレンジイソシアネート 9.4g、2-メルカプトエチルスルフィド 3.9g、ペンタエリ

比較例1

m-キシリレンジイソシアネート 188gとペンタエリスリットールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）244gを混合し、均一とした後、実施例1と同様にして重合した。得られた樹脂の屈折率は1.59、アッベ数は36で、無色透明であり、加工性、耐衝撃性、耐紫外線性も良好であった。

比較例2-5

比較例1と同様にして表1の組成で重合を行ない、得られた樹脂の物性を表1に示した。

注1) PETG ペンタエリスリットールテトラキス（2-メルカプトアセテート）
2) PEMP ペンタエリスリットールテトラキス（3-メルカプトアセテート）
3) DPETG ジペンタエリスリットールテトラキス（3-メルカプトアセテート）

表 1

| | ポリイソシアネート | ポリチオール (モル) | | 架橋剤 (モル) その他成分 | 屈折率 n _D ²⁰ | アッベ数 V | 加工性 | 耐衝撃性 | 耐紫外線 | 外観 |
|-------|--|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----|------|------|-------|
| | | 1 | 2 | | | | | | | |
| 実施例 3 | α-キシルジイソシアネート (1.0) | ヒドロキシジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (1.0) | | | 1.60 | 38 | ○ | ○ | ○ | 無色透明 |
| 4 | 1 (1.0) | ヒドロキシジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.6) | | PETG ¹⁾ (0.2) | 1.60 | 36 | ○ | ○ | ○ | " |
| 5 | 1 (1.0) | ヒドロキシジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.8) | | 1 (0.1) | 1.62 | 35 | ○ | ○ | ○ | " |
| 6 | トリメチルイソシアネート (1.0) | メチルエーテル (2-メチルプロピレート) (1.0) | | — | 1.64 | 32 | ○ | ○ | ○ | " |
| 7 | イソプロパルイソシアネート (0.5) α-キシルジイソシアネート (0.5) | ヒドロキシジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.4) | ヒドロキシジメチルエーテル (3-メチルプロピレート) (0.4) | PMP ²⁾ (0.1) | 1.59 | 42 | ○ | ○ | ○ | " |
| 8 | メチルトリイソシアネート (1.0) | メチルエーテル (2-メチルプロピレート) (1.5) | | | 1.65 | 34 | ○ | ○ | ○ | " |
| 9 | α-キシルジイソシアネート (1.0) | 1,4-ブチジオール-2,5-ジオール (2-メチルプロピレート) (0.7) | | トリメチルエーテル (0.2) | 1.60 | 38 | ○ | ○ | ○ | " |
| 10 | ヘキサメチルイソシアネート (1.0) | ジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.7) | | DPETG ³⁾ (0.1) | 1.59 | 41 | ○ | ○ | ○ | " |
| 11 | テトラメチル-α-キシルジイソシアネート (1.0) | ジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.4) | ジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.3) | トリメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.2) | 1.66 | 33 | ○ | ○ | ○ | " |
| 12 | α-キシルジイソシアネート (1.0) | メチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.67) | | | 1.66 | 34 | ○ | ○ | ○ | " |
| 13 | トリメチルイソシアネート (1.0) | メチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.6) | | α-キシルジイソシアネート (0.4) | 1.61 | 38 | ○ | ○ | ○ | " |
| 14 | ビス (イソシアネート) ジメチルエーテル (1.0) | 1 (0.8) | ヒドロキシジメチルエーテル (2-メチルプロピレート) (0.2) | | 1.59 | 42 | | | | |
| 比較例 1 | α-キシルジイソシアネート (1.0) | | | PMP (0.5) | 1.59 | 36 | ○ | ○ | ○ | " |
| 2 | 1 (1.0) | | | α-キシルジイソシアネート (0.8) PETG (0.1) | 1.65 | 30 | ○ | ○ | ○ | " |
| 3 | 1 (1.0) | | | メチルエーテル (1.0) | 1.56 | — | × | ○ | ○ | " |
| 4 | 1 (1.0) | | | トリメチルエーテル (1.0) | 1.61 | 27 | △ | ○ | ○ | 微黄色透明 |
| 5 | イソプロパルイソシアネート (1.0) | | | PETG (0.5) | 1.55 | 45 | ○ | ○ | ○ | 無色透明 |

手続補正書 (自発)

明 細 書

昭和63年12月12日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第233750号

2. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂およびそれからなるレンズ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(312) 三井東圧化学株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区赤坂1丁目9番20号

第16興和ビル8階

氏名 弁理士(7021) 若 林 忠

電話 (585) 1882

5. 補正の対象

明細書全文

6. 補正の内容

別紙のとおり

1. 発明の名称

高屈折率プラスチックレンズ用樹脂およびそれからなるレンズ

2. 特許請求の範囲

1) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1種と、1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ1個以上のスルフィドおよび/またはポリスルフィド結合を有するポリチオールの少なくとも1種とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

2) 1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1種と、1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ1個以上のスルフィドおよび/またはポリスルフィド結合を有するポリチオールの少なくとも1種とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂からなるレンズ。

3. 発明の詳細な説明

方式 〇

〔産業上の利用分野〕

本発明は、高屈折率で極めて低分散であり、かつ、軽量で耐衝撃性に優れたプラスチックレンズ用樹脂と、その樹脂よりなるプラスチックレンズに関するものである。

〔従来の技術〕

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れにくく、染色が容易なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズや光学素子に普及しはじめている。

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス（アシルカーボネート）（以下、CE-39と称す）をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性、および研磨性等の加工性が良好であることなどの種々の特徴を有している。

しかしながら、屈折率が無機レンズ（ $n_d = 1.52$ ）に比べ $n_d = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズ中心厚、

い屈折率を得るために芳香環や、ハロゲン原子を含むヒドロキシ化合物を使用した場合、分散が大きくなったり、比重が大きくなり、実用的な樹脂およびレンズを得難いという問題があった。

〔課題を解決するための手段〕

このような問題に鑑み、本発明者らは種々のポリチオールを研究した結果、本発明の1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ1個以上のスルフィドおよび／またはポリスルフィド結合を有するポリチオールの少なくとも1種と、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1種とを反応させて得られる樹脂が、極めて低分散であり、かつ、高い屈折率、軽量性、透明性、耐衝撃性、耐候性および加工性に優れていることを見出し、本発明に至った。

本発明によって下記の高屈折率レンズ用樹脂が提供される。1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートの少なくとも1種と、1分子中に2個以上のチオール基を有し、

コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このためより屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアネート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応（特開昭57-136601、同57-136602）、もしくはテトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭58-164615）や硫黄を含有するヒドロキシ化合物との反応（特開昭60-194401、同60-217229）より得られるウレタン樹脂や、イソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応（特開昭60-199016）より得られるチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前述のポリイソシアネート化合物とヒドロキシ化合物との反応、ポリイソシアネート化合物と脂肪族ポリチオールとの反応より得られる樹脂は、屈折率が充分高くなく、さらに高

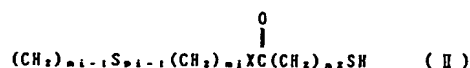
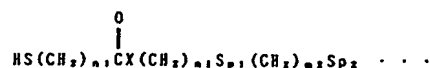
かつ1個以上のスルフィドおよび／またはポリスルフィド結合を有するポリチオールの少なくとも1種とを反応させて得られる高屈折率プラスチックレンズ用樹脂。

また、本発明によって上記樹脂よりなるレンズが提供される。

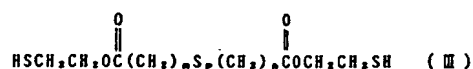
本発明における1分子中に2個以上のチオール基を有し、かつ1個以上のスルフィドおよび／またはポリスルフィド結合を有するポリチオールは、例えば下記的一般式（I）～（IV）により表されるものである。なお、一般式（I）、（II）および（IV）のポリチオールの分子量は好ましくは1,000以下である。



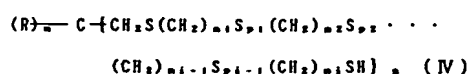
（式中、 i は2～20の整数、 $n_1 \sim n_i$ は1～10の整数、 $p_1 \sim p_{i-1}$ は1～5に整数を表す）



(式中、Xは酸素又は硫黄原子を表し、iは2～20の整数、 $n_1 \sim n_i$ は1～10の整数、 $p_1 \sim p_{i-1}$ は1～5の整数、 n_{i+1} 、 n_{i+2} は1～5の整数を表す)



(式中、m、nは1～5の整数、pは1～5の整数を表す)



(式中、Rはメチル、エチル、クロロメチル、ブロモメチル基を表し、 $n_1 \sim n_i$ は1～10の整数、iは1～20の整数、 $p_1 \sim p_{i-1}$ は1～5の整数、mは0～2の整数、nは4～mを表す)。

具体的にはビス(メルカプトメチル)スルフィ

ド、ビス(メルカプトプロピルスルフィド)、ビス(メルカプトメチルチオ)メタン、ビス(2-メルカプトエチルチオ)メタン、ビス(3-メルカプトプロピルチオ)メタン、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)エタン、1,2-ビス(2-メルカプトエチルチオ)エタン、1,2-ビス(3-メルカプトエチルチオ)エタン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,3-ビス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,3-ビス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、ビス(メルカプトメチル)ジスルフィド、ビス(2-メルカプトエチル)ジスルフィド、ビス(3-メルカプトプロピル)ジスルフィドなど、およびこれらのチオグリコール酸およびメルカプトプロピオン酸のエステル。ヒドロキシメチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、

ヒドロキシプロピルスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシプロピルスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシメチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(2-メルカプトアセテート)、ヒドロキシエチルジスルフィドビス(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(2-メルカプトアセテート)、2-メルカプトエチルエーテルビス(3-メルカプトプロピオネート)、チオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-チオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、ジチオ

ジプロピオン酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、4,4'-ジチオジブチル酸ビス(2-メルカプトエチルエステル)、テトラキス(メルカプトメチルチオメチル)メタン、テトラキス(2-メルカプトエチルチオメチル)メタン、テトラキス(3-メルカプトプロピルチオメチル)メタン等があげられる。

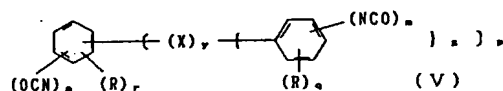
その他の化合物としては、チオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、チオジプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオジグリコール酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、ジチオプロピオン酸ビス(2,3-ジメルカプトプロピルエステル)、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(2-メルカプトエチルチオ)プロパン、1,2,3-トリス(3-メルカプトプロピルチオ)プロパン、2,5-ジメルカプト-1,4-ジチアン、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(2-メルカプトアセテート)、1,4-ジチアン-2,5-ジオールビス(3-メル

カプトプロビオート)などの脂肪族系ポリチオールがあげられる。

さらに、芳香環を有するポリチオールとしては、例えば、1,2-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2-ビス(メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1,3-ビス(メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1,4-ビス(メルカプトエチルチオメチル)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトメ

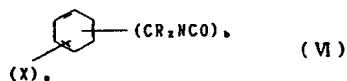
チルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチルチオ)ベンゼン、1,2,3,4-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,3,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼン、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトエチルチオ)ベンゼンなどおよびこれらの核アルキル化物、核ハロゲン化物などがあげられる。

本発明において用いられる1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートは、例えば次の一般式(V)および(VI)で表されるものである。



(式中、Rは塩素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、またはエトキシ基を表し、Xは酸素原子、硫黄原子、炭素原子、メチル基、メチン基、スルホン基、エチル基、またはイソプロピル基を表し、

mは0~4の整数、nは1~4の整数、p、q、rは0~4の整数、y、zは0~3の整数をあらわす)。



(式中、Rは水素原子、またはメチル基を表し、Xは水素原子、塩素原子、または臭素原子あるいはメチル基またはエチル基を表し、aは1~4の整数、bは2~4の整数を表す)。

具体的にはフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ジフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメ

タン-4,4'-ジイソシアネート、ジベンジル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアネート、4-メチルジフェニルメタン-3,5,2',4',6'-ペンタイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアネート、ジベンジルチオエーテル、ジフェニルジスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、2,2'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-6,6'-ジイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4,4'-ジ

ソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルフィド — 3,3'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、ベンジデインスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4,4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルスルホン-2,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、4,4'-ジtert-ブチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、メシチリレンジイソシアネートなどがあげられる。

また、前述以外の芳香族イソシアネート、例えばナフタリンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアネート、フェニルイソシアネートメチルイソシアネート、フェニルイソシアネ

ートエチルイソシアネート、テトラヒドロナフタレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタレンジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、チオフェン-2,5-ジイソシアネートなどがあげられる。

さらには、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2,2'-ジメチルペンタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカメチレントリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシア

ネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン、ビス(イソシアネートエチル)カーボネート、ビス(イソシアネートエチル)エーテル、1,4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- ω, ω' -ジイソシアネート、リジンイソシアネートメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、2-イソシアネートプロピル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、ビス(イソシアネートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートプロピル)ベンゼン、ビス(イソシアネートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアネートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアネートエチル)フタレート、2,6-ジ(イソシアネートメチル)フラン、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソ

シアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチルジイソシアネート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネート-n-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイア酸ジイソシアネート、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビスシクロ-(2,2,1)-ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イ

ソシアネートプロピル) - 6 - (2-イソシアネートエチル) - ビシクロ - (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル - 2 - (3-イソシアネートプロピル) - 5 - (2-イソシアネートエチル) - ビシクロ - (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル - 2 - (3-イソシアネートプロピル) - 6 - (2-イソシアネートエチル) - ビシクロ - (2,2,1) - ヘプタン等の脂肪族、脂環族イソシアネートがあげられる。

さらには、これらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体を用いてもよい。これらのポリチオール、ポリイソシアネートはそれぞれ二種以上を混合しても、又は単独で用いてもよい。

前記ポリイソシアネートと前記ポリチオールの使用割合は、 $-NCO / -SH$ 基のモル比率で 0.5 ~ 3.0 が好ましく、特に 0.5 ~ 1.5 が好ましい。

本発明において、樹脂の架橋度を上げるためにペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等のポリオールおよびそれらのチオグリコール酸、

メルカプトプロピオン酸エステル、トリス(3-メルカプトプロピル)イソシアヌレート、ピロガロールまたはトリス(2-メルカプトエチル)シクロヘキサン等の化合物を用いることができる。さらに、より高い屈折率を得るために、ベンゼンジチオールやキシリレンジチオールなど芳香環を含むポリチオールを適宜加えてもよい。その際、モノマー全体で $NCO / (SH + OH)$ モル比率が、好ましくは 0.5 ~ 3.0、特に好ましくは 0.5 ~ 1.5 になるようにポリイソシアネートを増量する。

また、本発明においては、樹脂の耐光性改良のため、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色防止剤、蛍光染料などの添加剤を必要に応じて適宜加えてもよい。

本発明の樹脂およびレンズの作製は、前記のポリイソシアネート、ポリチオールおよび必要に応じて前述のポリオールやポリチオールの架橋剤を混合し、公知の注型重合法、すなわち、離型処理をしたガラス製または金属性のモールドと、樹脂

性のガasketとを組み合わせたモールド型の中に注入し、加熱して硬化させる。

反応温度および反応時間は、使用するモノマーによっても異なるが、一般には $-20^{\circ}C \sim 150^{\circ}C$ および 0.5 ~ 72 時間である。

(発明の効果)

本発明の樹脂およびそれから得られるレンズは、無色透明で高屈折率を有し、極めて分散が小さく、低比重である。さらに、玉摺りなどの加工性および耐衝撃性に優れており、眼鏡レンズ、カメラレンズおよびその他光学素子に用いるのに好適な樹脂である。

(実施例)

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例で得られたレンズ用樹脂の屈折率、アッペ数、玉摺り加工性、耐衝撃性および紫外線曝露による黄変性試験の試験法は、下記の試験法によった。

屈折率、アッペ数：ブルリッヒ屈折計を用い、

$20^{\circ}C$ で測定した。

加工性：眼鏡レンズ加工用の玉摺り機で研削し研削面が良好なものを良(○)、やや良好なものをやや良(△)とした。

耐衝撃性：中心厚が 2 mm の平板を用いて、FDA 規格に従って鋼球落下試験を行い、割れないものを良(○)とした。

耐紫外線試験：サンシャインカーボンアークランプを装備したウエザオメーターにレンズをセットし、200 時間経たところでレンズを取り出しウエザオメーターで試験する前のレンズと色相を比較した。評価基準は変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

光学歪み：光学歪み計を用い、目視で光学歪みの無い物を(○)、光学歪みのあるものを(×)とした。

実施例 1

m-キシリレンジイソシアネート 9.4 g、2-メルカプトエチルスルフィド 3.9 g、ペンタエリ

スリトールテトラキス（チオグリコレール）5.4gを室温で混合し均一とした後、シリコン系焼付タイプの離型剤で処理をした、ガラスモールドとテフロン製ガasketよりなるモールド型中に注入した。次いで50℃で3時間、60℃で1時間、70℃で1時間、80℃で1時間、100℃で2時間加熱を行い、硬化させた。こうして得られた樹脂は、屈折率1.63であり、屈折率に比しアッペ数36と極めて低分散であり、無色透明で、加工性、耐衝撃性、耐紫外線性も良好であった。

実施例2

2-メルカプトエチルスルフィドのかわりに、1,2-ジ（2-メルカプトエチルチオ）エタン5.4gを用い、その他は実施例1と同様に重合し得られた樹脂の物性を測定した。屈折率は1.64、アッペ数36で無色透明であり、加工性、耐衝撃性、耐紫外線性も良好であった。

実施例3-20

実施例1と同様にして表1の組成で重合を行い、得られた樹脂の物性を表1に示した。

比較例1

m-キシリレンジイソシアネート 188gとベンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）244gを混合し、均一とした後、実施例1と同様にして重合した。得られた樹脂の屈折率は1.59、アッペ数36で無色透明であり、加工性、耐衝撃性、耐紫外線性も良好であった。

比較例2-5

比較例1と同様にして表1の組成で重合を行い、得られた樹脂の物性を表1に示した。

注1) PETG ベンタエリスリトールテトラキス

(2-メルカプトアセテート)

2) PEMP ベンタエリスリトールテトラキス

(3-メルカプトプロピオネート)

3) DPETG ジベンタエリスリトールヘキサキ

ス(2-メルカプトアセテート)

表1

| | ポリイソシアネート | ポリオール (モル) | | 架橋剤 (モル) その他成分 | 屈折率 n _D ²⁰ | アッペ数 ν | 加工性 | 耐衝撃性 | 耐紫外線性 | 外観 |
|------|---|---|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-----------|-----|------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | | | | | | | |
| 実施例3 | m-キシリレンジイソシアネート (1.0) | ヒドロキシジメチルジエチレン (2-メルカプトアセテート) (1.0) | | | 1.60 | 38 | ○ | ○ | ○ | 無色透明 |
| 4 | ↑ (1.0) | ヒドロキシジメチルジエチレン (2-メルカプトアセテート) (0.6) | | PETG ¹⁾ (0.2) | 1.60 | 36 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 5 | ↑ (1.0) | ヒドロキシジメチルジエチレン (2-メルカプトアセテート) (0.8) | | ↑ (0.1) | 1.62 | 35 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 6 | トリレンジイソシアネート (1.0) | ジメチルジエチレン (2-メルカプトアセテート) (1.0) | | - | 1.64 | 32 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 7 | イソプロレンジイソシアネート (0.5) m-キシリレンジイソシアネート (0.5) | ヒドロキシジメチルジエチレン (2-メルカプトアセテート) (0.4) | ヒドロキシジメチルジエチレン (3-メルカプトプロピオネート) (0.4) | PEMP ²⁾ (0.1) | 1.59 | 42 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 8 | ジメチルジエチレン (1.0) | ジメチルジエチレン (2-メルカプトアセテート) (1.5) | | | 1.65 | 34 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 9 | m-キシリレンジイソシアネート (1.0) | 1,4-ジオクタン-2,5-ジオール (2-メルカプトアセテート) (0.7) | | トリメチルプロパン (0.2) | 1.60 | 38 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 10 | ヘキサレンジイソシアネート (1.0) | ジオクタン-8-酸 (2-メルカプトアセテート) (0.7) | | DPETG ³⁾ (0.1) | 1.59 | 41 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 11 | トリメチルプロパン-m-キシリレンジイソシアネート (1.0) | ジオクタン-8-酸 (2-メルカプトアセテート) (0.4) | ジオクタン-8-酸 (2-メルカプトアセテート) (0.3) | トリメチルプロパン (0.2) | 1.66 | 33 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 12 | m-キシリレンジイソシアネート (1.0) | ジオクタン-8-酸 (2-メルカプトアセテート) (0.57) | | | 1.66 | 34 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 13 | トリス(イソシアネート)メチルシクロヘキサン (1.0) | ジメチルジエチレン (0.6) | | m-キシリレンジイソシアネート (0.4) | 1.61 | 38 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 14 | ビス(イソシアネート)メチルシクロヘキサン (1.0) | ↑ (0.8) | ヒドロキシジメチルジエチレン (2-メルカプトアセテート) (0.2) | | 1.59 | 42 | | | | |
| 比較例1 | m-キシリレンジイソシアネート (1.0) | | | PEMP (0.5) | 1.59 | 36 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 2 | ↑ (1.0) | | | m-キシリレンジイソシアネート PETG (0.8) (0.1) | 1.65 | 30 | ○ | ○ | ○ | ・ |
| 3 | ↑ (1.0) | | | ジオクタン-8-酸 (1.0) | 1.56 | - | × | ○ | ○ | ・ |
| 4 | ↑ (1.0) | | | トリメチルプロパン (1.0) | 1.61 | 27 | △ | ○ | ○ | 微黄色透明 |
| 5 | イソプロレンジイソシアネート (1.0) | | | PETG (0.5) | 1.55 | 45 | ○ | ○ | ○ | 無色透明 |

| | ポリイソシアネート | ポリチオール (モル) | | 架橋剤 (モル) その他成分 | 屈折率 n_D^{20} | アッペ数 μ | 加工性 | 耐衝撃性 | 耐紫外線性 | 外観 |
|-------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------|-----|------|-------|------|
| | | 1 | 2 | | | | | | | |
| 実施例15 | イソロンジイソシアネート (1.0) | アトラキス(2-メチルプロピルエーテル) ジメチル (0.5) | | — | 1.60 | 40 | ○ | ○ | ○ | 無色透明 |
| 16 | ヘキサメチレンジイソシアネート (1.0) | ↑ (0.5) | | — | 1.66 | 33 | ○ | ○ | ○ | “ |
| 17 | ↑ (1.0) | ↑ (0.25) | 1,3-ビス(2-メチルプロピルエーテル) ジメチル (0.5) | — | 1.68 | 32 | ○ | ○ | ○ | “ |
| 18 | ↑ (1.0) | イソシアヌル酸ジトリス(2-メチルプロピルエーテル) (0.67) | | — | 1.64 | 35 | ○ | ○ | ○ | “ |
| 19 | イソロンジイソシアネート (1.0) | ↑ (0.67) | | — | 1.60 | 40 | ○ | ○ | ○ | “ |
| 20 | ヘキサメチレンジイソシアネート (1.0) | ↑ (0.67) | | — | 1.61 | 41 | ○ | ○ | ○ | “ |